

УДК 630*377.4

Е. В. Коробко¹, Н. А. Бедик¹, А. А. Барташевич², Л. В. Игнатович²¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

Национальной академии наук Беларуси

²Белорусский государственный технологический университет**ВЯЗКО-ПЛАСТИЧНЫЕ И ТИКСОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ КЛЕЕВ**

Повышение качества склеивания деревянных заготовок в мебельном производстве является актуальным. Большую часть используемых для этих целей клеев составляют ПВА-дисперсии отечественного и импортного производства. ПВА-дисперсии отечественного производства отличаются высокими показателями прочности получаемых клеевых соединений. Однако их практическое использование часто ограничено, что связано с вытеканием клея по кромкам склеенных заготовок при их прессовании. Это приводит к склеиванию штабелированных щитов между собой и ухудшению технологического цикла склеивания в целом.

Целью данной работы являлась модификация отечественной ПВА-дисперсии Лидского производства добавками, повышающими ее вязкость и, как следствие, улучшающими эксплуатационные свойства клея. Оценка вязкостных свойств клея проводилась путем определения вязко-пластичных и тиксотропных показателей чистых и модифицированных клеев методами ротационной вискозиметрии с использованием реометра «Physica MCR 301» при непрерывной и периодической деформации в диапазоне скоростей сдвига 0,01–3000 с⁻¹.

С учетом литературных данных и результатов патентного обзора определен ряд добавок и проведена модификация ПВА-дисперсии (г. Лида) для сопоставительного анализа вязко-пластичных и тиксотропных свойств импортного (Германия) и модифицированного отечественного ПВА-клея. Определены образцы клея с оптимальными вязкостными показателями для дальнейших испытаний на прочность склеивания деревянных заготовок.

Ключевые слова: вязко-пластичные, тиксотропные свойства клея, ПВА-дисперсия, модифицирующие добавки.

Ye. V. Korobko¹, N. A. Bedik¹, A. A. Bartashevich², L. V. Ignatovich²¹A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus²Belarusian State Technological University**VISCOELASTIC AND THIXOTROPIC PROPERTIES
OF MODIFIED POLYVINYLACETATE ADHESIVES**

The increase in the quality of gluing of wood blanks in furniture production is a very urgent problem. The greater part of the adhesives used for the purpose consists of polyvinylacetate (PVA) dispersions of home and foreign production. The PVA dispersions of home productions are distinguished by the high indices of strength of the adhesive joints obtained. However, their practical use is often limited as the leak at the edges of the blanks being pressed together in gluing. This results in the gluing of furniture piles and in the deterioration of the technological cycle of gluing as a whole.

The aim of the present work is the modification of the home-made PVA dispersion of the production in the town of Lida by means of additives that increase its viscosity and, as a result, improve the service properties of the adhesive. The estimation of the viscosity properties of the adhesive was carried out by determining the viscoelastic and thixotropic indices of pure and modified adhesive by rotational viscosimetry methods with the use of a Physica MCR 301 rheometer in the cases of continuous and periodic deformation in the shear rate range 0,01–3000 s⁻¹.

With account for the literature data and results of the survey of patents, a number of additives have been selected and modification of the Lida PVA dispersion was made for a comparative analysis of the viscoplastic and thixotropic properties of a foreign (Germany) and the modified home-made PVA adhesives. Samples of adhesive with optimum viscous characteristics have been selected for further testing the strength of gluing wooden blanks.

Key words: viscoelastic, thixotropic properties of adhesive, PVA dispersion, modifying additives.

Введение. Данная работа посвящена исследованию возможности модификации отечественной ПВА-дисперсии производства ОАО «Лаккокраска» (г. Лида), добавками, повышающими

ее вязкость и, как следствие, улучшающими эксплуатационные свойства клея.

В настоящее время в деревянном домостроении широко используется клей

ПВА-дисперсии Kestokol (производства Финляндия). В связи с этим данный клей принят в качестве эталона для сравнения реологических показателей модифицированных клеевых составов ПВА-дисперсии – (клей ДФ51/15ВП) производства ОАО «Лакокраска».

Основная часть. Экспериментальные данные показывают, что кривые течения отечественного и импортного клея, снятые у образцов в состоянии покоя, при нарастании скорости сдвига практически совпадают, однако наблюдаются существенные отличия в значениях напряжения сдвига клея отечественного производства (г. Лида), полученных после приложения к образцам деформации. Так, вязкость данного клея после деформации снизилась в 2–5 раз в зависимости от скорости сдвига. У клея Kestokol (Финляндия) такой особенности реологического поведения не наблюдается. Данный факт может быть связан с наличием у ПВА-клея ДФ51/15ВП, в отличие от ПВА-клея Kestokol, тиксотропных свойств.

Для подтверждения этого факта для обоих образцов клея было проведено испытание на тиксотропность в трех интервалах. Такой метод позволяет определить, насколько может перестроиться структура материала после сдвига и сколько времени занимает восстановление. Измерения для образца проводятся в условиях испытания в трех интервалах: покой – сдвиг – покой. Параметры измерения для первого и третьего интервалов идентичны. Первый интервал позволяет получить эталонное значение для свойств образца в состоянии покоя. Во втором интервале материал подвергается интенсивному сдвигу, в третьем наблюдается восстановление структуры образца после деформации. Результаты теста представлены на рис. 1.

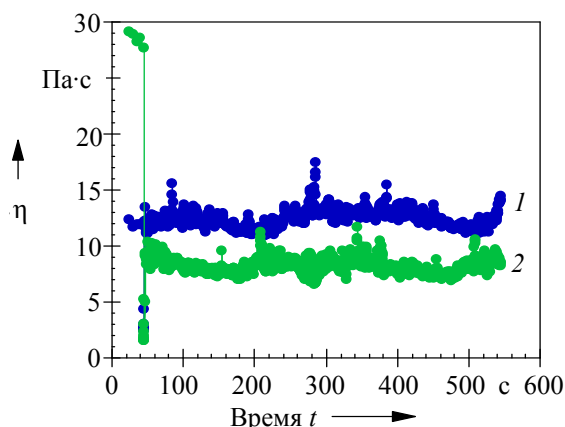


Рис. 1. Результаты испытания на тиксотропность в трех интервалах для образцов ПВА-клеев:

- 1-й – скорость сдвига $0,25 \text{ с}^{-1}$;
- 2-й – 3000 с^{-1} ; 3-й – $0,25 \text{ с}^{-1}$.
- 1 – ПВА-клей Kestokol (Финляндия);
- 2 – ПВА-клей ДФ51/15ВП

Полученные результаты проанализированы с помощью программного обеспечения Rheoplus/32 V3.40. Установлено, что через 60 с после приложенной деформации образец клея ДФ51/15ВП восстановился только на 30% по сравнению со значениями его эффективной вязкости в конце интервала покоя; через 500 с процент восстановления не увеличился и по-прежнему оставался на уровне 30%. Таким образом, за время, отведенное на проведение теста (550 с), восстановления образца клея ДФ51/15ВП так и не произошло.

Однако видно, что вязкость клея ДФ51/15ВП, определенная в состоянии покоя, в 3 раза превышает его вязкость, определенную в тех же условиях (скорость сдвига равна $0,25 \text{ с}^{-1}$), но после приложения интенсивной деформации. Таким образом, анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 1 и 2, свидетельствует, что образец клея ДФ51/15ВП обладает выраженными тиксотропными свойствами. Клей Kestokol такими свойствами не обладает, поскольку его вязкость, определенная как в состоянии покоя, так и после деформации, одинакова.

Были проведены эксперименты по определению статического предела текучести τ_0 , или пластичности, прямым методом роста напряжения. Метод предполагает сдвиг жидкости во вращательном вискозиметре при линейно возрастающем от нулевого значения напряжении сдвига. При этом измеряется напряжение сдвига как функция деформации. Напряжение в зависимости от деформации сдвига, как правило, состоит из следующих участков: сначала линейный рост, затем нелинейная область и, после того как напряжение достигает некоторой величины, область, в которой напряжение практически не зависит от деформации, т. е. наблюдается пластическое течение. Наблюдаемое при этом значение напряжения сдвига в начале нелинейной области отождествляется с пределом текучести (см. рис. 2). Проводилось несколько измерений для каждого образца клея, затем найденные значения статического предела текучести усреднялись.

На рис. 2 представлены зависимости напряжения сдвига от деформации образцов ПВА-клея отечественного и импортного производств.

Согласно представленным данным, предел текучести для обоих клеев совпадает и отличается очень низкими значениями – порядка 1 Па. Таким образом, можно констатировать, что пластичные свойства у обоих исследованных образцов ПВА-клеев практически отсутствуют.

С учетом экспериментально полученных результатов сравнения реологических свойств ПВА-клеев задачей дальнейшей работы явился

подбор различных модифицирующих добавок для клея ДФ51/15ВП, во-первых, с целью повышения его вязкости, во-вторых, снижения тиксотропных свойств.

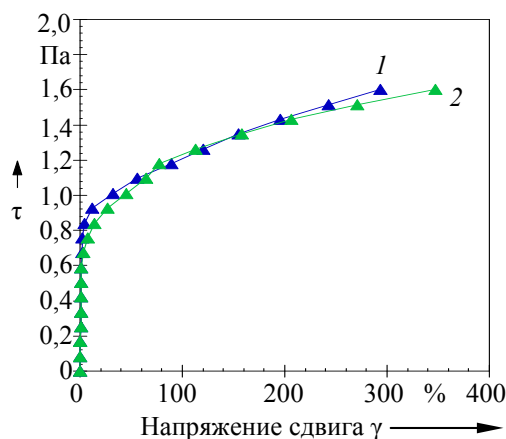


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от деформации образцов ПВА-клеев. Прикладываемое напряжение 1,6 Па; 1 – ПВА-клей Kestokol (Финляндия); 2 – ПВА-клей ДФ 51/15 ВП

В таблице приведены модифицирующие добавки, которые применялись для достижения вышеуказанной цели.

Образцы модифицированного клея, подвергнутые экспериментальному исследованию вязко-пластичных и тиксотропных свойств

№	Вид модифицирующей добавки	Концентрация модифицирующей добавки, мас. %
1	Чистый ПВА-клей (в состоянии поставки)	–
2	Na-КМЦ	2,5
3	Древесная мука	2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 10,0
4	Жидкое стекло	3,0; 6,0
5	КМЦ порошковая (Н-форма)	1,5
6	Бентонит	3,0; 10,0
7	Аэросил	0,5; 0,7; 1,0

Были сняты кривые течения эталонного клея Kestokol и клея ДФ 51/15 ВП, модифицированного древесной мукой, в различных процентных соотношениях.

Кривые течения модифицированного клея, снятые как при нарастании, так и при убывании скорости сдвига, практически совпадают, т. е. проведенная серия экспериментов позволила установить, что введение модифицирующей добавки в виде древесной муки концентрацией 7 мас. % позволяет решить задачи: увеличения вязкости отечественного клея и приближения

ее к значениям ПВА-клея марки Kestokol; снижения тиксотропных свойств отечественного клея. Снижение тиксотропных свойств клея ДФ 51/15 ВП также подтверждается данными 3-интервального теста, результаты которого приведены на рис. 3.

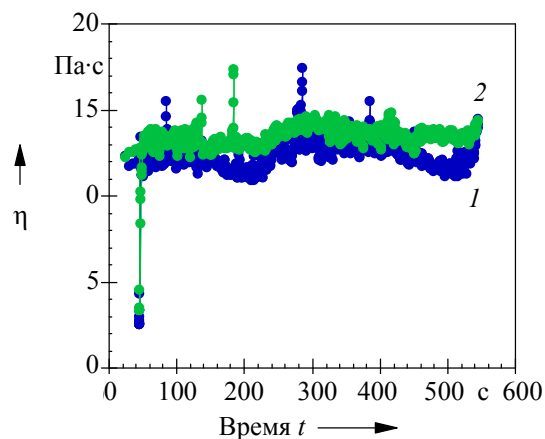


Рис. 3. Результаты испытания на тиксотропность в трех интервалах для образцов ПВА-клеев:

1-й – скорость сдвига $0,25 \text{ с}^{-1}$;
2-й – 3000 с^{-1} ; 3-й – $0,25 \text{ с}^{-1}$.

1 – ПВА-клей Kestokol (Финляндия);
2 – ПВА-клей ДФ 51/15 ВП (Беларусь, ОАО «Лакокраска»), модифицированный древесной мукой в количестве 7 мас. %

Из рис. 3 видно, что оба образца клея обладают примерно одинаковой вязкостью и отличаются отсутствием тиксотропных свойств, поскольку их вязкость одинаковая до и после деформации.

Измерения модифицированного клея через двое суток после модификации показали, что значения вязкости в диапазоне до 2 с^{-1} значительно увеличились. Это может быть связано с тем, что древесные опилки набухли и, как следствие, вязкость увеличилась. Однако при дальнейшем увеличении скорости сдвига значения вязкости совпадают со значениями, полученными у «свежемодифицированного» клея. Данный факт позволяет заключить, что модификацию клея древесной мукой на производстве можно проводить заранее с тем, чтобы заготовить необходимое количество клея с запасом.

Кривые течения клея ДФ51/15ВП, модифицированного аэросилом в различных концентрациях, показали, что наиболее оптимальной является концентрация аэросила 0,7 мас. %.

У образца, содержащего 0,7 мас. % аэросила, через 1 мин первоначальная вязкость восстанавливается на 60%, а на 90% восстанавливается через 4 мин. Благодаря своим ярко выраженным тиксотропным свойствам аэросил в клее должен помочь избежать проблемы выте-

кания клея на границе склеиваемых ламелей в штабелях заготовок.

На рис. 4 представлены кривые течения ПВА-клеев, модифицированных натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Na-КМЦ была выбрана в качестве модифицирующей добавки, поскольку, как известно, это безопасный и эффективный пластификатор, загуститель и стабилизатор, широко используемый во многих отраслях промышленности, обладает устойчивыми стабилизирующими и связывающими свойствами.

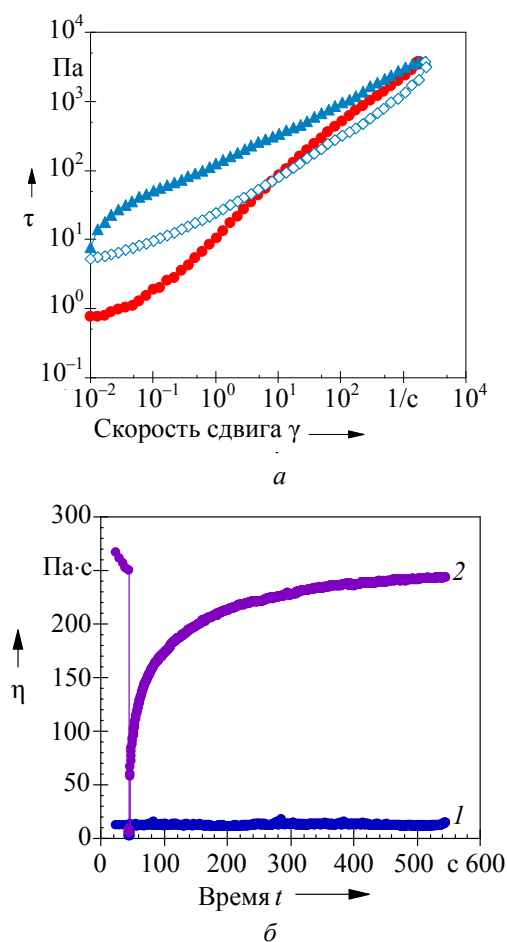


Рис. 4. Кривые течения:

a – ПВА-клеев,

модифицированных 2,5 мас. % Na-КМЦ;

закрашенные символы – кривая течения снята при нарастании скорости сдвига;

незакрашенные символы – кривая течения снята при уменьшении скорости сдвига;

1, 2 – эталонный Финский клей (кривые совпадают);

3, 4 – модифицированный клей ДФ 51/15 ВП;

б – результаты 3-интервального теста ПВА-клеев:

1 – эталонный Финский клей;

2 – модифицированных 2,5 мас. % Na-КМЦ ДФ 51/15 ВП ПВА-клей

Концентрация подбиралась исходя из визуальной оценки консистенции клея. Экспери-

ментальные данные (рис. 4) свидетельствуют, что вязко-пластичные свойства модифицированного Na-КМЦ клея ДФ51/15ВП резко отличаются от свойств эталонного клея Kestakol. Во-первых, введение модификатора, обладающего гелеобразующими свойствами, привело к появлению у клея пластичных свойств: τ_0 находится на уровне 5–7 Па (без модификатора – менее 1 Па). При этом при высоких скоростях сдвига (свыше 200 Па) вязкость модифицированного клея близка к вязкости Kestakol. Кроме того, Na-КМЦ приводит к усилению тиксотропных свойств клея (см. рис. 4, *б*, кривая 2).

Патентный поиск показал, что эффективной добавкой, повышающей прочность клеевого шва, его водостойкость, средство клея к древесине и вязкость ПВА-клея, может быть жидкое стекло (насыщенный раствор Na_2SiO_3). Введение жидкого стекла в ПВА-клей в количестве 5 мас. % привело к его мгновенному «створаживанию», после интенсивного перемешивания клей оставался очень вязкой консистенции. С другой стороны, постепенное введение жидкого стекла (от 1 до 6 мас. %) привело к противоположному результату – вязкость клея снижалась, что подтверждается экспериментальными исследованиями вязкости ПВА-клея, модифицированного жидким стеклом в количестве 3 и 6 мас. %, представленными на рис. 5.

Видно (рис. 5, *а*), что вязкость ПВА-клея снижается в ряду немодифицированный – модифицированный 3 мас. % жидкого стекла – модифицированный 6 мас. % жидкого стекла. Несколько другие результаты наблюдаются при анализе 3-интервального теста (рис. 5, *б*): при концентрации жидкого стекла 3 мас. % вязкость клея выше, а при концентрации 6 мас. % – ниже, чем немодифицированного клея. Такое реологическое поведение клеев коррелирует с результатами кривых течения клеев. В 3-интервальном тесте период восстановления определяется при низкой скорости сдвига, близкой к состоянию покоя ($0,25 \text{ с}^{-1}$), что соответствует начальному участку кривой течения (до 1 с^{-1}), на котором так же (см. рис. 5, *а*) вязкость 3%-ного клея несколько выше, а 6%-ного ниже, чем чистого.

Таким образом, жидкое стекло как индивидуальная добавка не является эффективным загустителем клея, возможно, необходимо совмещать с другими модификаторами, и такая возможность будет исследована в будущем.

Следующей добавкой, исследованной в качестве модификатора ПВА-клеев, была бентонитовая глина. Как указывалось выше, одной из задач исследования являлось снижение у клея ДФ51/15ВП тиксотропных свойств.

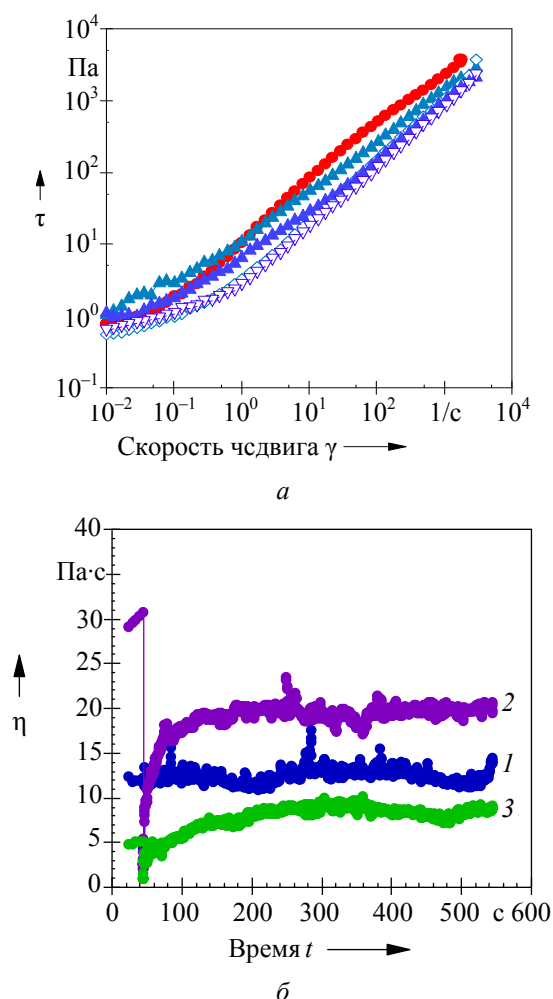


Рис. 5. Кривые течения:

- a* – ПВА-клея, модифицированного жидким стеклом:
закрашенные символы – кривая течения снята при нарастании скорости сдвига;
незакрашенные символы – кривая течения снята при уменьшении скорости сдвига;
1, 2 – эталонный клей Kestakol (кривые совпадают);
3, 4 – модифицированный 3,0 мас. % жидким стеклом клей ДФ 51/15 ВП (кривые совпадают);
5, 6 – модифицированный 6,0 мас. % жидким стеклом клей ДФ 51/15 ВП;
б – результаты 3-интервального теста ПВА-клеев:
1 – эталонный клей Kestakol;
2 – модифицированный 3,0 мас. % жидким стеклом клей ДФ 51/15 ВП;
3 – модифицированный 6,0 мас. % жидким стеклом ДФ 51/15 ВП ПВА-клей

Как известно, суспензии различных глин, гипса и некоторых других веществ являются дилатантными. *Дилатансия* – это свойство (противоположное тиксотропии) к уплотне-

нию и увеличению вязкости сред после приложения к ним деформации. Предполагалось, что, помимо способности к загущению, бентонитовая глина в клеях будет способствовать снижению тиксотропии.

Анализ зависимостей напряжения сдвига от скорости сдвига показывает, что модифицированный бентонитом клей утратил тиксотропные свойства – кривая течения, снятая и прямым, и обратным методами, совпадает. Концентрация 3,0 мас. % недостаточна – вязкость клея ниже, чем эталонного. В связи с этим концентрация бентонита увеличена до 10 мас. %. Результаты 3-интервального теста свидетельствуют, что модифицированный клей дополнительно приобрел дилатантные свойства, вязкость образцов после деформации увеличивается. Приобретенные дилатантные свойства клея могут иметь важное значение для практического применения. В процессе прессования склеенных щитов за счет увеличения вязкости клея может быть предотвращено его вытекание.

Таким образом, для определения клеящих свойств модифицированных клеев были отобраны четыре образца:

1. ПВА-дисперсия ДФ 51/15 ВП (ОАО «Лаккокраска»), модифицированная 7 мас. % древесной мукой;
2. ВА-дисперсия ДФ 51/15 ВП (ОАО «Лаккокраска»), модифицированная 0,7 мас. % аэросилом;
3. ПВА-дисперсия ДФ 51/15 ВП (ОАО «Лаккокраска»), модифицированная 2,5 мас. % Na-KMЦ;
4. ПВА-дисперсия ДФ 51/15 ВП (ОАО «Лаккокраска»), модифицированная 10 мас. % бентонита.

Закключение. В работе исследованы вязкопластичные и тиксотропные свойства модифицированных ПВА-клеев отечественного и импортного производств с целью определения их оптимальных реологических показателей, обеспечивающих необходимые при использовании эксплуатационные свойства. С учетом литературных данных и результатов патентного обзора, определены модификаторы и проведена модификация ПВА-клея ДФ51/15ВП набором модифицирующих добавок различной концентрации. С учетом комплекса выполненных реологических измерений определены образцы клея для дальнейших испытаний на водостойкость и прочность склеивания.

Литература

1. Yemel'yanov D. N., Smetanina I. Ye., Vinogradov G. V. The rheology of polymerization of vinyl monomers // Rheol. Acta. 1982. Vol. 21. P. 280–287.
2. Уилкинсон У. Л. Неньютоновские жидкости. М.: Мир, 1964. 216 с.

References

1. Yemel'yanov D. N., Smetanina I. Ye., Vinogradov G. V. The rheology of polymerization of vinyl monomers. *Rheol. Acta*. 1982, vol. 21. pp. 280–287.
2. Wilkinson W. L. *Nen'yutonovskie zhidkosti* [Non-Newtonian fluids]. Moscow, Mir Publ., 1964. 216 p.

Информация об авторах

Коробко Евгения Викторовна – доктор технических наук, профессор, заведующая лабораторией реофизики и макрокинетики. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15, Республика Беларусь). E-mail: evkorobko@gmail.com

Бедик Наталья Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории реофизики и макрокинетики. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15, Республика Беларусь). E-mail: nbedik@gmail.com

Барташевич Александр Александрович – кандидат технических наук, почетный доктор, профессор, профессор кафедры технологии и дизайна изделий из древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: BAArch_AABS@mail.ru

Игнатович Людмила Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии и дизайна изделий из древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatovich@belstu.by

Information about the authors

Korobko Yevgeniya Victorovna – DSc (Engineering), Professor, Head of the Laboratory of Rheophysics and Macrokinetics. A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evkorobko@gmail.com

Bedik Natal'ya Aleksandrovna – PhD (Chemistry), Senior Researcher, the Laboratory of Rheophysics and Macrokinetics. A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nbedik@gmail.com

Bartashevich Aleksandr Aleksandrovich – PhD (Engineering), Honoris Doctor, Professor, Professor, the Department of Technology and Design of Wooden Articles. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: BAArch_AABS@mail.ru

Ignatovich Lyudmila Vladimirovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Technology and Design of Wooden Articles. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatovich@belstu.by

Поступила 09.02.2016